

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343790

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl. H01L 21/314  
C23C 16/34  
C23C 16/40  
C23C 16/44  
H01L 21/283  
H01L 21/285  
H01L 21/3205  
H01L 21/8242  
H01L 27/108  
H01L 29/78

(21)Application number : 2001-150289

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.05.2001

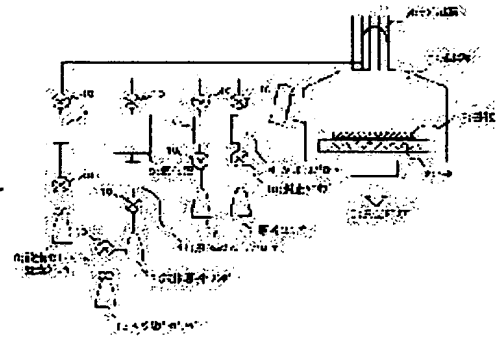
(72)Inventor : ENDO KAZUHIKO  
NISHIFUJI TETSUSHI

## (54) VAPOR-PHASE DEPOSITION METHOD OF METALLIC COMPOUND THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vapor-phase deposition method by which an oxide film or a nitride film of high-permittivity materials exhibiting uniform and proper film quality is deposited on a substrate by a vapor-phase atomic layer deposition method without using chloride salt materials, and to provide a method for manufacturing semiconductor devices.

**SOLUTION:** Material such as zirconium, hafnium or an organic metallic compound such as a lanthanoid compound and an oxidizing reagent or nitriding reagent made of nitrogen radical or mixture radical of oxygen and nitrogen are used. A metallic compound thin film is deposited by each atomic layer by alternately applying the material and the radical. Since no metallic chloride salt material and no water is used, no residual chlorine or carbon is left in the film and a high-quality thin film exhibiting a high uniformity of thickness can be formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film which is the gaseous-phase deposition approach which deposits a metallic-compounds thin film for every atomic layer on a substrate, and is characterized by irradiating said raw material and said radical by turns, and depositing a metallic-compounds thin film to atomic layer order using the raw material which consists of an organometallic compound, the oxidizing agent which consists of a mixed radical of an oxygen radical, a nitrogen radical or oxygen, and nitrogen, or a nitriding agent.

[Claim 2] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 1 characterized by generating said oxygen radical from oxygen gas, generating said nitrogen radical from nitrogen gas or ammonia gas, and being generated from NO system gas by which said mixed radical contains NO, N<sub>2</sub>O, or NO<sub>2</sub>.

[Claim 3] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 1 or 2 which holds the water partial pressure in a reaction chamber to 10<sup>-4</sup> or less Pa, and is characterized by controlling the gaseous phase reaction of water and an organometallic compound on the occasion of deposition of said metallic-compounds thin film.

[Claim 4] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 1 to 3 characterized by setting substrate temperature as the temperature which the autolysis of said organometallic compound raw material does not generate on the occasion of deposition of said metallic-compounds thin film.

[Claim 5] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 4 characterized by setting said substrate temperature as the temperature requirement which said metallic-compounds thin film deposits in the amorphous condition.

[Claim 6] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 5 characterized by setting said substrate temperature as a 300-degree C temperature requirement from ordinary temperature when using a tertiary butoxy hafnium as said organometallic compound raw material.

[Claim 7] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 1 to 6 characterized by depositing said metallic-compounds thin film continuously using said organometallic compound raw material within the same equipment after irradiating an oxygen radical or a nitrogen radical on a silicon substrate and forming silicon oxide or a silicon nitride in said silicon substrate surface.

[Claim 8] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 1 to 7 characterized by forming said metallic-compounds thin film using the raw material which mixed two or more organometallic compounds.

[Claim 9] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 8 characterized by controlling the film presentation of said metallic-compounds thin film formed by carrying out adjustable [ of the mixing ratio of said organometallic compound raw material ].

[Claim 10] The gaseous-phase deposition approach of a metallic-compounds thin film according to claim 1 to 9 that said organometallic compound is characterized by including either a zirconium, a hafnium or a lanthanoids compound.

[Claim 11] The gaseous-phase deposition approach of a metallic-compounds thin film according to claim 10 that said organometallic compound is characterized by including any 1 of a tertiary BUTOKI hafnium, an acetylacetonate hafnium, a diethylamino hafnium, a tertiary BUTOKI zirconium, an acetylacetonate zirconium, and the diethylamino zirconiums.

[Claim 12] The gaseous-phase deposition approach of the metallic-compounds thin film according to claim 11 characterized by depositing aluminates or a silicate compound on said organometallic compound further using the raw material which mixed trimethylaluminum or a tetramethylsilane.

[Claim 13] The gaseous-phase deposition approach of a metallic-compounds thin film according to claim 10 that said organometallic compound is characterized by including a lanthanum, a terbium, an erbium, a holmium, a dysprosium, and the dipivaloyl meta-NETO compound of PURASEOJIUMU.

[Claim 14] The manufacture approach of an MOS transistor characterized by forming gate dielectric film using claim 1 thru/or the any 1 approach of 13.

[Claim 15] The manufacture approach of a semiconductor device characterized by forming the barrier layer used for a multilayer-interconnection layer using claim 1 thru/or the any 1 approach of 13.

[Claim 16] The manufacture approach of a semiconductor device according to claim 15 characterized by said barrier layer consisting of TaN formed by irradiating a nitrogen radical, using a PENTA dimethylamino tantalum as TiN formed by irradiating a nitrogen radical, or said organometallic compound raw material, using tetra-dimethylamino titanium as said organometallic compound raw material.

[Claim 17] The manufacture approach of DRAM characterized by forming a capacitor capacity insulator layer using claim 1 thru/or the any 1 approach of 13.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the manufacture approach of the semiconductor device which deposits an insulator layer by the gaseous-phase deposition approach and this approach of depositing a metallic oxide or a metal nitride thin film for every atomic layer about the gaseous-phase deposition approach of a metallic-compounds thin film, and the manufacture approach of a semiconductor device.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it has been an important technical problem on LSI manufacture by the rise of the degree of integration of a semi-conductor ultra-large scale integrated circuit (LSI) how various kinds of thin films are formed with sufficient dependability and homogeneity on a silicon wafer. Especially the gate dielectric film used for the gate of an MOS mold field-effect transistor is asked for high pressure-proofing besides low leakage current, high dependability, and the homogeneity of thickness. Until now, the insulator layer of SiO<sub>2</sub> system is mainly used as gate dielectric film, and the deposition by thermal oxidation is performed. Moreover, on gate dielectric film, a polish recon electrode usually accumulates with a reduced pressure CVD method as a gate electrode.

[0003] However, gate dielectric film is thin-film-ized from the request of a scaling law by 2nm or less of thickness in recent years, and the problem that a gate leakage current increases by thin film-ization of gate dielectric film has arisen. Then, examination which newly introduces a metallic oxide with specific inductive capacity higher than SiO<sub>2</sub> is performed. In order to fall leakage current, even if this deposits the physical thickness of an insulator layer thickly, it is because effectual thickness when converting into SiO<sub>2</sub> film (specific inductive capacity 4) can be made small in the case of an insulator layer with high specific inductive capacity.

[0004] These metal insulator layer needs to be stable on silicon and a thermodynamics target, and installation of the oxide of 2Oaluminum<sub>3</sub> film, ZrO<sub>2</sub> film, HfO<sub>2</sub> film, or a lanthanoids system element etc. is considered from the viewpoint (for example, H.J.Osten, 2000 or 653 pages of IEDM technical digests). In this, since 2Oaluminum<sub>3</sub> film is used as an insulating material from the former, it is promising as first high dielectric constant film which replaces SiO<sub>2</sub>. However, since the specific inductive capacity of 2Oaluminum<sub>3</sub> film is not so high as about 10, ZrO<sub>2</sub> (specific inductive capacity 25) film and HfO<sub>2</sub> film (specific inductive capacity 30) with more high specific inductive capacity, or a lanthanoids system insulator layer is further examined as the next generation's ingredient. Or promising \*\* also of the aluminates film which added Zr or Hf in aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, or the silicate film which added Zr or Hf in SiO<sub>2</sub> is carried out (for example, L.Manchanda, 2000 or 23 pages of IEDM technical digests).

[0005] On the other hand, in deposition of gate dielectric film, the homogeneity within a wafer side of thickness is very important, for example, the thickness homogeneity demanded when depositing gate dielectric film of 1.5nm of conversion thickness on a 8 inch silicon wafer is less than \*\*0.05nm in a field. Although various technique, such as thermal oxidation processing after a reactant spatter and a metal spatter and chemical gaseous-phase deposition (CVD:Chemical Vapor Deposition), is used for deposition of the above-mentioned quantity dielectric constant gate dielectric film, since thickness homogeneity very good in a silicon wafer side is acquired, the gaseous-phase atomic layer depositing method (ALD:AtomicLayer Deposition) deposited while accumulating one atomic layer especially of metal insulator layers at a time attracts attention as the leading deposition approach. In order to carry out the gaseous-phase deposition of the metal oxide film for every atomic layer by the gaseous-phase atomic layer depositing method, it is attained by performing a mutual exposure with trimethylaluminum (TMA) and water by 2Oaluminum<sub>3</sub> film,

and performing a mutual exposure with a chloride raw material and water in  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ .

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to use a chloride as material gas when depositing Zr and the oxide film of Hf by the gaseous-phase atomic layer depositing method as described above, into the oxide film after membrane formation, the chlorine contained in material gas remained and the fall of the remarkable dependability in the production process of a subsequent semi-conductor was caused. Moreover, also when introducing the aluminates film and silicate film of Zr or Hf, in order to use a chloride for a raw material, it had the problem of the same chlorine residual. Or when introducing a lanthanoids system element, since a chloride raw material was a solid-state primarily, it was difficult [ it ] to perform gaseous-phase deposition.

[0007] This invention is made in view of the above-mentioned trouble, and the main purpose is in offering the gaseous-phase deposition approach which can deposit Zr, the oxide film of Hf and a nitride or the aluminates film containing them and the silicate film, or the oxide film and nitride of a lanthanoids system element on a substrate in homogeneity and good membranous quality by the gaseous-phase atomic layer depositing method, and the manufacture approach of a semiconductor device, without using a chloride raw material.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, on a substrate, the gaseous-phase deposition approach of this invention is the gaseous-phase deposition approach which deposits a metallic-compounds thin film for every atomic layer, using the raw material which consists of an organometallic compound, the oxidizing agent which consists of a mixed radical of an oxygen radical, a nitrogen radical or oxygen, and nitrogen, or a nitriding agent, irradiates said raw material and said radical by turns, and deposits a metallic-compounds thin film to atomic layer order.

[0009] In this invention, it is desirable for said oxygen radical to be generated from oxygen gas, and for said nitrogen radical to be generated from nitrogen gas or ammonia gas, and to be generated from NO system gas by which said mixed radical contains NO,  $N_2O$ , or  $NO_2$ .

[0010] Moreover, in this invention, it is desirable to hold the water partial pressure in a reaction chamber to 10 - 4 or less Pa, and to control the gaseous phase reaction of water and an organometallic compound on the occasion of deposition of said metallic-compounds thin film.

[0011] In this invention, deposition of said metallic-compounds thin film is faced. Moreover, substrate temperature The temperature requirement on which it is desirable to set it as the temperature which the autolysis of said organometallic compound raw material does not generate, and said metallic-compounds thin film deposits said substrate temperature in the amorphous condition, Or when using a tertiary butoxy hafnium as said organometallic compound raw material, it can consider as the configuration which sets said substrate temperature as a 300-degree C temperature requirement from ordinary temperature.

[0012] Moreover, in this invention, after irradiating an oxygen radical or a nitrogen radical on a silicon substrate and forming silicon oxide or a silicon nitride in said silicon substrate surface, it can also consider as the configuration which deposits said metallic-compounds thin film continuously using said organometallic compound raw material within the same equipment.

[0013] Moreover, in this invention, it can consider as the configuration which controls the film presentation of said metallic-compounds thin film formed by forming said metallic-compounds thin film using the raw material which mixed two or more organometallic compounds, and carrying out adjustable [ of the mixing ratio of said organometallic compound raw material ].

[0014] Moreover, in this invention, it is desirable that said organometallic compound contains either a zirconium, a hafnium or a lanthanoids compound.

[0015] Moreover, the manufacture approach of the MOS transistor of this invention forms gate dielectric film using the above-mentioned gaseous-phase deposition approach.

[0016] Moreover, the manufacture approach of the semiconductor device of this invention can form the barrier layer used for a multilayer-interconnection layer using the above-mentioned gaseous-phase deposition approach, and said barrier layer can consider it as the configuration which it becomes from TaN formed by irradiating a nitrogen radical, using a PENTA dimethylamino tantalum as TiN formed by irradiating a nitrogen radical, or said organometallic compound raw material, using tetra-dimethylamino titanium as said organometallic compound raw material.

[0017] Moreover, the manufacture approach of DRAM of this invention forms a capacitor capacity insulator layer using the above-mentioned gaseous-phase deposition approach.

[0018] Thus, by replacing with the raw material of a chloride system and using an organic metal raw

material for all, by replacing with the water which can prevent the residual of the chlorine to the inside of the film, and is used from the former, and using an oxygen radical and a nitrogen radical as an oxidizer or a nitriding agent, this invention prevents the reaction of water and an organic metal raw material, and enables the gaseous-phase deposition for every atomic layer of a metallic oxide or a nitride thin film.

[0019]

[Embodiment of the Invention] The gaseous-phase deposition approach concerning this invention is set in the gestalt of the 1 desirable operation. A zirconium, a hafnium, Or the raw material which consists of organometallic compounds, such as a lanthanoids compound, and an oxygen radical, The oxidizer which consists of a nitrogen radical or a mixed radical of oxygen and nitrogen, or a nitriding agent is used. On conditions with 10 - 4 or less Pa [ of water partial pressures in a reaction chamber ], and a substrate temperature of 300 degrees C or less By irradiating a raw material and a radical by turns, not depositing a metallic-compounds thin film for every atomic layer, not using a metal chlorine object for a raw material, and not using water for an oxidizer, the residual of the chlorine to the inside of the film or carbon can be prevented, and the high-definition and high thin film of thickness homogeneity can be formed.

[0020] That is, the deposition for every atomic layer is attained by irradiating an organic metal raw material, it carrying out saturation adsorption, and continuing on a substrate, oxidizing the organic metal which is adsorbing on a substrate by replacing with the water used as an oxidizing agent from the former, and irradiating an oxygen radical, removing carbon, and repeating the procedure which forms the adsorption site of the following organic metal raw material in coincidence. In addition, if it replaces with an oxygen radical and a nitrogen radical is used, a metaled nitride will be formed for every atomic layer, and if the mixed radical of oxygen and nitrogen is used, a metaled acid nitride will be formed for every atomic layer.

[0021] In addition, "every atomic layer" indicated on these specifications means every film formed from the organic metal raw material by which saturation adsorption was carried out in every monoatomic layer and each cycle in strict semantics, the thickness changes under the effect of the steric hindrance by the magnitude of the organic metal raw material adsorbed, and it is considered in general that thickness shows the value of one or less atomic layer. Moreover, an oxygen radical, a nitrogen radical, or the mixed radical of oxygen and nitrogen shall point out the radical respectively generated from NO system gas containing oxygen gas, nitrogen gas or ammonia gas, NO, N<sub>2</sub>O, or NO<sub>2</sub>.

[0022]

[Example] The gestalt of operation of above-mentioned this invention is explained with reference to drawing 1 and drawing 2 about the example of this invention that it should explain to a detail further.

Drawing 1 is the schematic diagram of the gaseous-phase atomic layer deposition equipment used by this invention. The membrane formation room 1 is exhausted with the vacuum pumps 5, such as a dry pump and a drag molecular pump, and is put under reduced pressure. At this time, a base degree of vacuum is 10 - 5 or less Pa, and the partial pressure of the water in equipment is always kept at 10 - 4 or less Pa. The equipment upper part is equipped with the source 4 of a radical, and the radical of oxygen or nitrogen is irradiated by impressing microwave. The source of a radical is equipped with the chemical cylinder 8 of oxygen or nitrogen through the closure bulb 10 and a massflow controller 6.

[0023] In this deposition equipment, an organic metal raw material is supplied by two kinds of approaches as follows. One of them heats the organic metal raw material of a liquid to predetermined temperature, it raises vapor pressure, it is the approach of introducing into a membrane formation room through a massflow controller, and this equipment is equipped with the raw material cylinder 7 with a heating device, the massflow controller 6, and the closure bulb 10. Another approach is the approach of controlling the volume of the organic metal raw material of a liquid by the liquid massflow controller, making evaporate a liquid with a carburetor after that, and supplying in a reaction chamber. With this equipment, it has the liquid cylinder 12, and the helium chemical cylinder 13, the liquid massflow controller 11, the carburetor 9 and the closure bulb 10 for pressurizing a liquid and sending the liquid. When heating raises vapor pressure easily, the approach of the former which uses a massflow controller, and the approach of the latter which uses a carburetor for an ingredient with low vapor pressure are applied. Moreover, this equipment is equipped with the heater 2 for substrate heating, and a substrate 3 is heated at a heater 2.

[0024] Although following each example described the example which formed various insulator layers using the gaseous-phase atomic layer deposition equipment of the above-mentioned structure, in advance of explanation of each example, first, only the raw material was replaced with the chloride raw material, and the insulator layer was formed by the technique using an organic metal raw material. Specifically the tertiary butoxy hafnium {Hf(OtBu)<sub>4</sub>} was used for the organic metal raw material, conventional water was used for the oxidizer, both were irradiated by turns, and atomic layer growth was tried. As membrane formation

conditions, it considered as the substrate temperature of 300 degrees C, and each exposure partial pressure was set to 100Pa, irradiation time of water was made and hafnium irradiation time was made into 10 to 30 seconds for 5 seconds.

[0025] The result of having formed membranes by the above-mentioned approach is shown in drawing 2. Drawing 2 R> 2 shows the relation between the raw material irradiation time per 1 cycle, and the deposition thickness per 1 cycle, and when the mutual exposure of tertiary butoxide and the water is carried out, thickness is going up with the increment in irradiation time, without being saturated. That is, this shows that the usual gaseous-phase deposition reaction is advancing without tertiary butoxide carrying out saturation adsorption on a substrate. In addition, the more a water partial pressure becomes small, the reaction of water and an organic metal raw material is controlled, the more saturation adsorption becomes easy to take place, but even if it establishes a hot wall or uses large-sized evacuation equipment, it is difficult to make a water partial pressure small enough, and it replaces with a chloride raw material and every atomic layer cannot only be deposited by the technique using an organic metal raw material.

[0026] So, in the invention in this application, it is characterized by replacing with the water which replaces with a metal chloride as a raw material, and it not only uses an organic metal raw material, but is used from the former as an oxidizing agent, and performing a deposition reaction using an oxygen radical, a nitrogen radical, or the mixed radical of oxygen and nitrogen. The result of having actually deposited the insulator layer on below by the approach of this invention is indicated.

[0027] [Example 1] The gaseous-phase deposition approach concerning the 1st example of this invention is first explained with reference to drawing 3 thru/or drawing 7. In addition, the 1st example shows the example which deposited the oxide of a hafnium for every atomic layer.

[0028] The tertiary butoxy hafnium {Hf (OtBu)<sub>4</sub>} is used for the raw material of a hafnium. The thermal oxidation film 1nm or less was beforehand formed in the substrate 3 using the 8 inches silicon substrate. The raw material was heated at about 80 degrees C, and it introduced into the membrane formation room 1 through the massflow controller 6. The exposure partial pressure of tertiary butoxide is 100Pa, and the oxygen radical impressed the power of 10W and made it generate in 1Pa of oxygen tension. And after heating to the substrate temperature of 300 degrees C, 40 cycles irradiated order called a raw material-oxygen radical by turns.

[0029] The relation between the raw material irradiation time per 1 cycle and the deposition thickness per 1 cycle is shown in drawing 3. It is about 5 seconds or more of irradiation time, and by carrying out the mutual exposure of an organic metal raw material and the oxygen radical shows that the organic metal raw material is carrying out saturation adsorption on a substrate so that drawing 3 may show. It became clear from this result for a metallic oxide to be deposited for every atomic layer using an organic metal raw material by using an oxygen radical for an oxidizer.

[0030] The situation of the above-mentioned saturation adsorption reaction is explained with reference to drawing 4. First, in drawing 4 (a), after forming silicon oxide 15 by radical oxidation on a silicon substrate 14, as shown in (b), saturation adsorption of the organic metal raw material 16 is carried out on silicon oxide 15. If the organic metal ingredient 16 does not autolyze at this time, the amount of the organic metal ingredient 16 adsorbed serves as a fixed value. Then, as shown in (c), the oxygen radical 17 which is the description part of this invention is irradiated, the organic metal ingredient which carried out saturation adsorption is oxidized, and 1 stratification of the metallic-oxide thin film 18 is carried out. At this time, the thickness of one layer serves as value extent of one or less atomic layer in strict semantics depending on the magnitude of the organic metal ingredient by which saturation adsorption is carried out. And the metallic-oxide thin film of desired thickness can be formed by repeating the process of (b) and (c) by turns.

[0031] Moreover, by the approach of this example, since water was not used for membrane formation, the water partial pressure in the membrane formation room 1 is always kept at 10 - 4 or less Pa, and was able to control the gaseous phase reaction of a raw material and water completely. Moreover, since residual oxygen and a raw material did not react by the gaseous phase at the time of a raw material exposure and the radical had also deactivated completely on the other hand, a radical and a raw material were not seen react by the gaseous phase, either.

[0032] And by the approach of this example, since every atomic layer was formed, homogeneity within a field of thickness could be made very good, and dispersion in the thickness within the 8 inch wafer of the hafnium oxide film which is 3nm of thickness which carried out 40 cycle mutual exposure was able to be suppressed within  $\pm 0.05\text{nm}$ . Moreover, since chlorine was not contained in a raw material, it made it possible to prevent property degradation at the subsequent process resulting from the residual chlorine in the film.

[0033] In addition, when substrate temperature was changed into 350 degrees C and 400 degrees C and the same deposition experiment was conducted, at the above-mentioned temperature, the intense autolysis of a raw material occurred and atomic layer growth was not able to be performed. This result is explained with reference to drawing 5. Although temperature increases the rate of sedimentation gently in connection with a temperature rise in a field 300 degrees C or less so that drawing 5  $R > 5$  may show, the rate of sedimentation is increasing rapidly bordering on 300 degrees C. This is for growth by the usual CVD reaction to advance also in the situation which the deposited raw material autolyzes violently and does not have an oxygen radical.

[0034] Moreover, from the structure and activation energy of the film in each field, in the field 300 degrees C or less in which saturation adsorption takes place, the film formed is in an amorphous condition and it is checking that it is in a polycrystal condition in the field 300 degrees C or more by which an intense autolysis reaction is accompanied on the other hand. From this result, in order to have deposited every atomic layer by the approach of this example, substrate temperature was understood that it is desirable to consider as 300 degrees C or less, when a tertiary butoxy hafnium was specifically used as an organic metal raw material, the temperature from which the film to deposit is amorphous, and.

[0035] Moreover, as shown in drawing 6, when the impurity carbon content in the film was measured according to secondary ion mass spectrometry, carbon existed in a front face and a substrate interface mostly, and it became clear to reduce the amount of carbon residue of the film (right-hand side of drawing) which irradiated the oxygen radical compared with what irradiated water (left-hand side of drawing). Thus, by replacing with water and using an oxygen radical, an impurity content can be reduced and leakage current can also be sharply controlled compared with what irradiated water by the film formed by the above-mentioned approach.

[0036] This effectiveness is explained with reference to drawing 7. Drawing 7 shows the electrical property (leak property) in the thickness converted into  $\text{SiO}_2$  of  $\text{HfO}_2$  formed using gaseous-phase atomic layer deposition equipment, compared with the conventional approach which irradiated water and formed it, leakage current is reduced sharply, and it is shown that the approach of this example is effective in raising not only the controllability of thickness but the engine performance as an insulator layer.

[0037] Here, although drawing 7 shows the leak property in a condition without annealing and shows that membrane quality is excellent also in the phase immediately after membrane formation, it can reduce leakage current further by performing annealing treatment. As conditions for annealing, it is desirable to process about 10 minutes at the temperature of about 500-950 degrees C in a vacuum or nitrogen, oxygen, and a hydrogen ambient atmosphere immediately after membrane formation, and the approach gaseous-phase atomic layer deposition equipment performs annealing in a vacuum succeeding after membrane formation is still more desirable.

[0038] In addition, generally, when manufacturing a device using the metallic-compounds thin film which formed membranes by the above-mentioned approach, in order to reduce the interface state density of gate dielectric film, or since annealing is given for source drain activation, even if it does not perform annealing treatment separately to the film which formed membranes by the approach of this example, in such a case, leakage current can be reduced.

[0039] In addition, when the same effectiveness was acquired as an organometallic compound also when an acetylacetonate hafnium  $\{\text{Hf}(\text{Acac})_4\}$  and a diethylamino hafnium  $\{\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4\}$  are used besides tertiary butoxide, and a tertiary BUTOKI zirconium, an acetylacetonate zirconium, and a diethylamino zirconium were used as an organic metal raw material, it checked that the zirconic acid-ized film could be deposited for every atomic layer.

[0040] Furthermore, by using the nitrogen radical generated from nitrogen gas or ammonia instead of the oxygen radical shown by this example By using the mixed radical generated from NO system gas which the nitriding reaction of an organic metal can arise, and can deposit a metaled nitride for every atomic layer, and contains NO,  $\text{N}_2\text{O}$ , or  $\text{NO}_2$  It checked that the acid nitriding reaction of an organic metal could arise and a metaled acid nitride could be deposited for every atomic layer.

[0041] The gaseous-phase deposition approach concerning [an example 2], next the 2nd example of this invention is explained. In addition, the 2nd example indicates the example which applied the invention in this application to the lanthanoids system element.

[0042] In the 2nd example, a dipivaloyl meta-NETO (DPM) lanthanum and  $\{\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\}$  were used for the raw material. DPM of a lanthanum was white powder at the room temperature, made the solution which dissolved this by 0.1 mol/L into butyl acetate evaporate at a rate of 0.1 g/min, and was introduced in the membrane formation room 1 through piping which heated at 200 degrees C or more. The exposure



partial pressure of Lanthanum DPM is 100Pa, and the oxygen radical impressed the power of 10W and made it generate in 1Pa of oxygen tension. What formed the thermal oxidation film 1nm or less beforehand on the 8 inches silicon substrate was used for the substrate 3.

[0043] After heating to the substrate temperature of 300 degrees C, when it irradiated order called a raw material-oxygen radical alternately 40 times and was made to deposit 3nm of thickness, like the 1st above mentioned example, saturation adsorption was caused more than in the raw material irradiation time 5 second per time, and it checked that the deposition for every atomic layer was possible. Moreover, by realizing membrane formation for every atomic layer, homogeneity within a field of thickness could be made very good, and dispersion in the thickness within the 8 inch wafer of the lanthanum oxide film which is 3nm of thickness was able to be suppressed within  $\pm 0.05\text{nm}$ . Furthermore, compared with the thing using water, the amount of carbon residue in the film was able to be reduced like the 1st example.

[0044] In addition, in this example, when substrate temperature was heated at 350 degrees C or more, the autolysis of a raw material arose and it was not able to grow up in every atomic layer. Moreover, the insulator layer of a lanthanum did not react with upside polish recon by 1050-degree C heat treatment, and degradation was not seen. The same effectiveness was acquired even if it used a terbium, the erbium, the holmium, the dysprosium, and the DPM compound of PURASEOJUMU besides the lanthanum.

[0045] Moreover, it checked that the nitriding reaction of an organic metal and an acid nitriding reaction could arise, and a metaled nitride or a metaled acid nitride could be deposited for every atomic layer by using the mixed radical generated from NO system gas which contains the nitrogen radical and NO which made it generate from nitrogen gas or ammonia,  $\text{N}_2\text{O}$ , or  $\text{NO}_2$  instead of the oxygen radical shown by this example.

[0046] The gaseous-phase deposition approach concerning [an example 3], next the 3rd example of this invention is explained with reference to drawing 8 and drawing 9. Drawing 8 is drawing showing the saturation adsorption property at the time of forming  $2\text{Oaluminum}3$  film by a water exposure or oxygen radical exposure, and drawing 9 is drawing showing the electrical property of aluminum  $2\text{O}_3$  in a water exposure and an oxygen radical exposure.

[0047] Trimethylaluminum (TMA) was used for the raw material and the substrate which formed the thermal oxidation film 1nm or less beforehand on the 8 inches silicon substrate was used for the substrate 3 like other examples. The raw material was heated at about 80 degrees C, and it introduced into the membrane formation room 1 through the massflow controller 6. The exposure partial pressure of trimethylaluminum is 100Pa, and the oxygen radical impressed the power of 10W and made it generate in 1Pa of oxygen tension.

[0048] After heating to the substrate temperature of 300 degrees C, when order called a raw material-oxygen radical was irradiated 40 times by turns, it turned out like the 1st and 2nd examples that saturation adsorption is caused more than in raw material irradiation time 5 second, and the deposition for every atomic layer was enabled. On the other hand, when order called raw material-water was irradiated 40 times by turns, by trimethylaluminum, saturation adsorption was mostly caused in the raw material irradiation time 10 thru/or 15 seconds or more.

[0049] In the 1st and 2nd examples using a hafnium raw material, to not causing saturation adsorption, it is based on the reactant difference in a raw material that saturation adsorption takes place mostly by water exposure, and by water exposure, by trimethylaluminum, since the reactivity of trimethylaluminum over water is small compared with a hafnium raw material, it is considered because the usual CVD reaction is controlled.

[0050] However, when using trimethylaluminum, as shown in drawing 8, by water exposure, with the increment in feeding time amount ability, thickness is increasing somewhat and it is thought that it is slightly accompanied by the CVD reaction. Since it has the function in which radical oxygen removes the carbon in an organic metal as the radical exposure showed the clear saturation adsorption property, and it indicated in the above mentioned example on the other hand, while the thickness of the metallic-oxide thin film deposited more strictly was controllable, compared with the film formed by the water exposure, an electrical property can be made good. Therefore, also in membrane formation of aluminum  $2\text{O}_3$ , it can be said that the direction of a radical exposure is excellent.

[0051] This effectiveness is explained with reference to drawing 9. Drawing 9 shows the electrical property (leak property) in the thickness converted into  $\text{SiO}_2$  of aluminum  $2\text{O}_3$  formed using gaseous-phase atomic layer deposition equipment, and it is shown that leakage current is sharply reduced compared with the conventional approach which irradiated water and formed it, and the approach of this example is effective in raising not only the controllability of thickness but the engine performance as an insulator layer.

[0052] Thus, even if it uses water, also about membrane formation of aluminum  $2O_3$  in which saturation adsorption is almost possible, by using an oxygen radical, the controllability of thickness can be raised and membranous leakage current can be reduced according to the removal effectiveness of the carbon by the oxygen radical. In addition, it is the same as that of the above mentioned example that it can replace with an oxygen radical and a nitrogen radical or the mixed radical of oxygen and nitrogen can be used.

[0053] The gaseous-phase deposition approach concerning [an example 4], next the 3rd example of this invention is explained with reference to drawing 10. Drawing 10 is drawing showing the relation between trimethylaluminum (TMA), and the mixing ratio and film presentation at the time of mixing a tertiary butoxy hafnium. In addition, the 4th example shows the example which deposited hafnium aluminates.

[0054] Trimethylaluminum and a tertiary butoxy hafnium were used for the raw material, and both were mixed and deposited. The substrate which formed the thermal oxidation film 1nm or less beforehand on the 8 inches silicon substrate was used for the substrate 3 like other examples. Setting the exposure partial pressure of an organic metal raw material to 100Pa in total, the oxygen radical impressed the power of 10W and made it generate in 1Pa of oxygen tension.

[0055] After heating to the substrate temperature of 300 degrees C, when order called a raw material-oxygen radical was irradiated 40 times by turns, it turned out like the 1st thru/or the 3rd example that saturation adsorption is caused more than in raw material irradiation time 5 second, and the deposition for every atomic layer was enabled. In addition, in this example, when substrate temperature was heated at 350 degrees C or more, the autolysis of a raw material arose and it was not able to grow up in every atomic layer.

[0056] Next, the presentation change to the flow rate of a raw material is shown in drawing 1010. By changing both mixing ratio, the presentation changed continuously from aluminum  $2O_3$  to  $HfO_2$ . In connection with it, membranous specific inductive capacity also changed from the value 9 of aluminum  $2O_3$  linearly to the value 30 of  $HfO_2$ . In the insulator layer of 50% or less of hafnium contents, after 1050-degree C heat treatment did not cause crystallization, a upside polish recon electrode did not react further, and degradation was not seen.

[0057] Moreover, as a hafnium raw material, also when an acetylacetonate hafnium  $\{Hf(Acac)_4\}$  and a diethylamino hafnium  $\{Hf(NEt_2)_4\}$  were used besides tertiary butoxide, it checked that the same effectiveness was acquired. Furthermore, when a tertiary BUTOKI zirconium, an acetylacetonate zirconium, and a diethylamino zirconium were used as an organic metal raw material, it checked that the zirconium aluminates film could be deposited for every atomic layer. Moreover, it checked that the silicate containing a hafnium or a zirconium could also be formed by replacing with the trimethylaluminum used by this example, and using a tetramethylsilane.

[0058] The gaseous-phase deposition approach concerning [an example 5], next the 5th example of this invention is explained. The 5th example shows the example which carried out continuation membrane formation of silicon oxide and the metallic-oxide insulator layer on a substrate silicon substrate.

[0059] First, after fluoric acid immersion processing removed the natural oxidation film, the silicon substrate was introduced in equipment, the oxygen radical was generated for 5 seconds by the substrate temperature of 400 degrees C, 1Pa of oxygen tension, and 10W of power, and oxidation treatment of a substrate silicon substrate was performed. This formed silicon oxide 1nm or less. Then, by the technique of having cooled to 300 degrees C and having indicated substrate temperature in the above mentioned 1st thru/or the 4th above mentioned example, and the same technique, the mutual exposure of an organic metal raw material and an oxygen radical was performed 40 times, and silicon oxide and a metallic-oxide insulator layer were deposited continuously. When this cascade screen was investigated by secondary ion mass spectrometry, the amount of carbon residue of silicon oxide and a metal insulator layer interface could be further reduced by this example, and membranous leakage current was able to be controlled further.

[0060] Moreover, it also checked that the nitriding reaction of a substrate and an organic metal could arise, and a metaled nitride could be continuously deposited on a silicon nitride by using the nitrogen radical generated from nitrogen gas or ammonia instead of the oxygen radical shown by this example. Moreover, by using the mixed radical generated from NO system gas containing NO,  $N_2O$ , or  $NO_2$ , the acid nitriding reaction of a substrate and an organic metal can arise, and a metaled acid nitride can be continuously deposited on a silicon acid nitride.

[0061] In addition, in each above-mentioned example, although the oxide of a zirconium, a hafnium, aluminum, and a lanthanoids was indicated, this invention is not limited to the above-mentioned example, and can be applied also to the compound of wide range metallic elements, such as a tungsten, a tantalum, and titanium. Moreover, although the above-mentioned example indicated the case where the insulator layer

formed by the approach of the invention in this application was applied to gate dielectric film, the technique of the invention in this application is not limited only to the formation application of gate dielectric film, is the barrier layer used for the multilayer-interconnection layer of a silicon integrated circuit, and can be applied also to the case where the precise film is deposited for every atomic layer, and the capacity insulator layer of a DRAM capacitor.

[0062] As the above-mentioned barrier layer, TaN formed by irradiating a nitrogen radical using TiN formed by irradiating a nitrogen radical, using tetra-dimethylamino titanium as an organometallic compound raw material or said organometallic compound raw material PENTA dimethylamino tantalum can be used, for example.

[0063]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by irradiating an organometallic compound, an oxygen radical, a nitrogen radical, or the mixed radical of oxygen and nitrogen by turns, it becomes possible about carrying out the gaseous-phase deposition of an oxide, a metaled nitride, and a metaled acid nitride thin film for every atomic layer, and very high homogeneity and dependability can be acquired. Moreover, it made it possible to deposit aluminates, silicate, and a lanthanoids insulator layer in a gaseous phase for every atomic layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

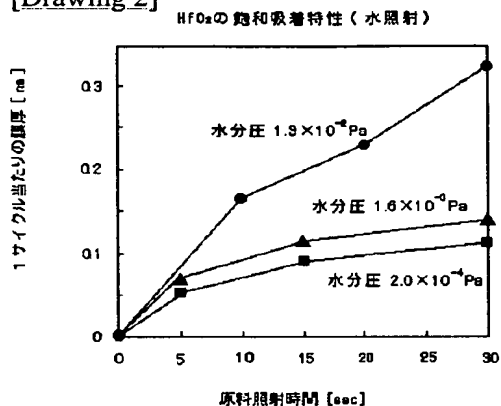
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

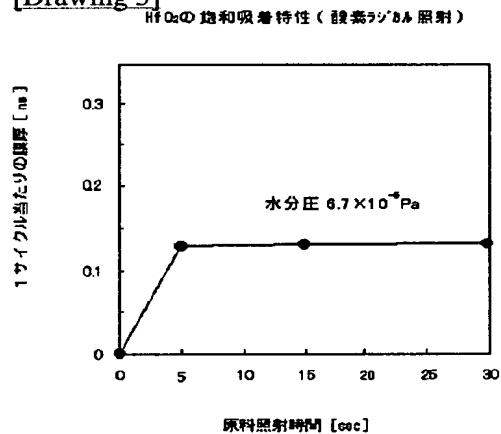
DRAWINGS

---

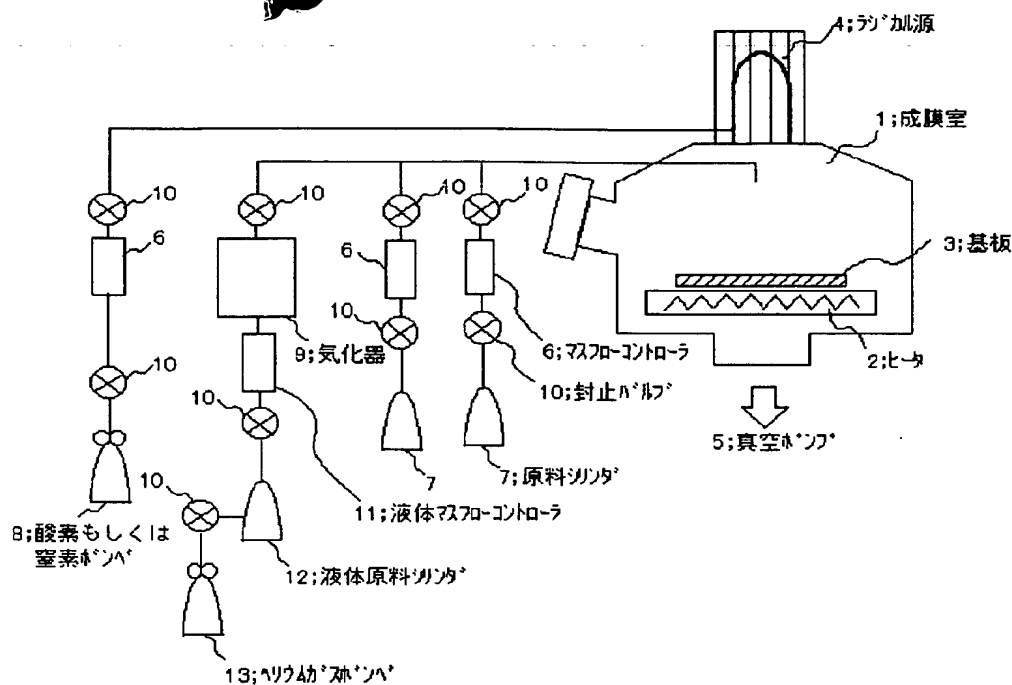
[Drawing 2]



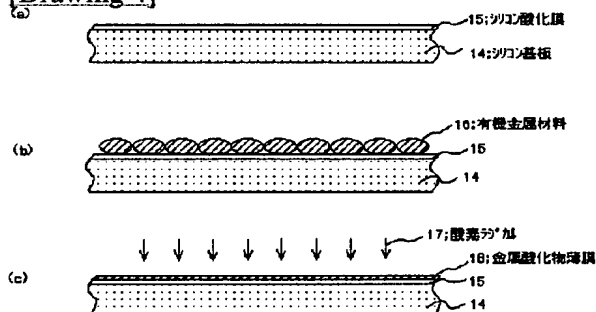
[Drawing 3]



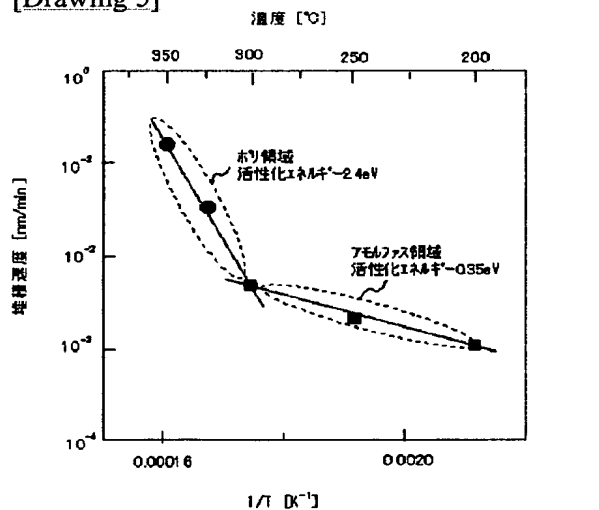
[Drawing 1]



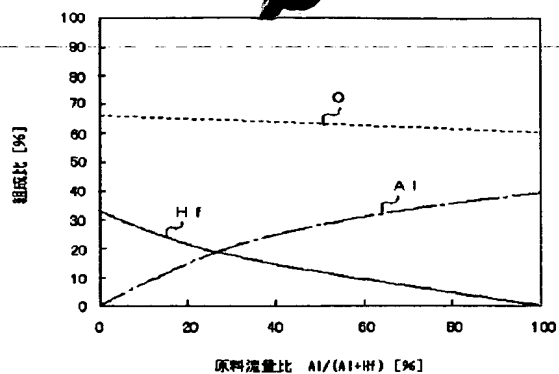
[Drawing 4]



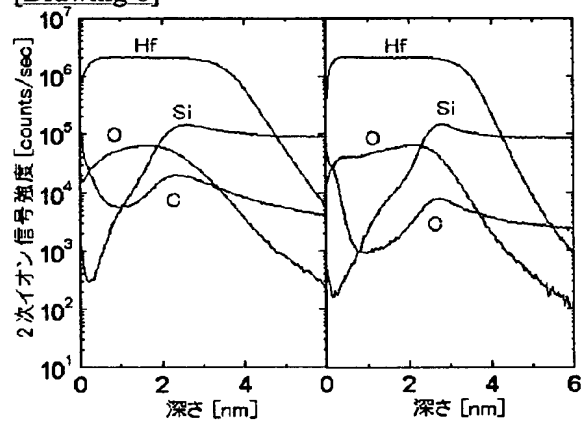
[Drawing 5]



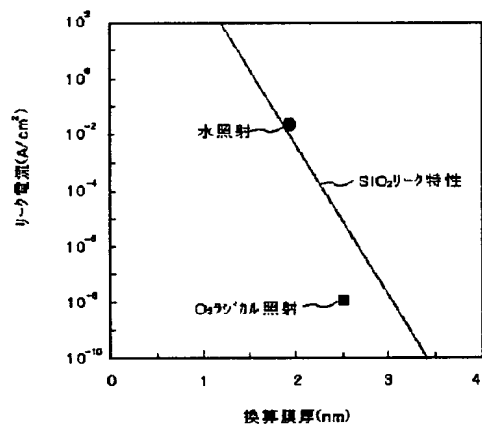
[Drawing 10]



[Drawing 6]

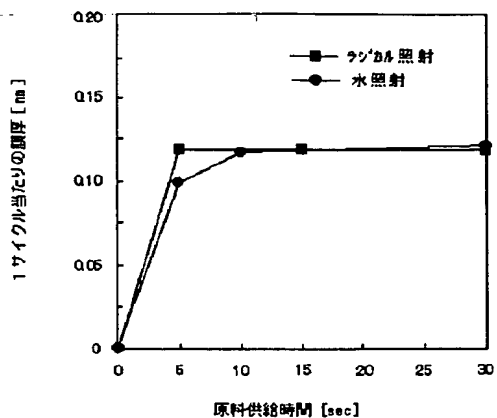


[Drawing 7]

HfO<sub>2</sub>の電位特性 (フェールなし)

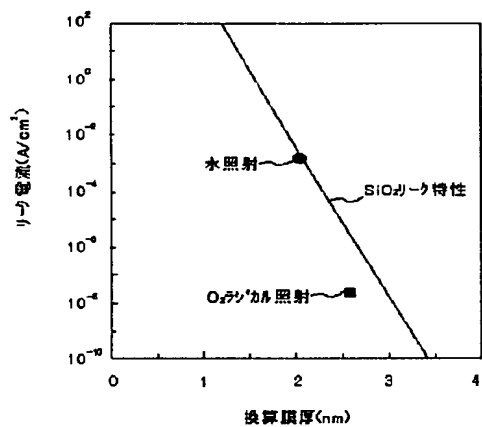
[Drawing 8]

AZO3の飽和吸着特性



[Drawing 9]

AZO3の電位特性 (アニールなし)



[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343790

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/314  
 C23C 16/34  
 C23C 16/40  
 C23C 16/44  
 H01L 21/283  
 H01L 21/285  
 H01L 21/3205  
 H01L 21/8242  
 H01L 27/108  
 H01L 29/78

(21)Application number : 2001-150289

(71)Applicant : NEC CORP

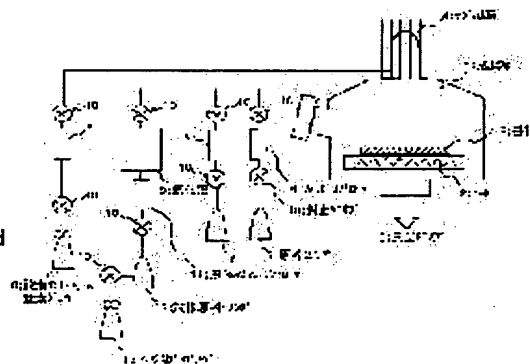
(22)Date of filing : 21.05.2001

(72)Inventor : ENDO KAZUHIKO  
NISHIFUJI TETSUSHI**(54) VAPOR-PHASE DEPOSITION METHOD OF METALLIC COMPOUND THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vapor-phase deposition method by which an oxide film or a nitride film of high-permittivity materials exhibiting uniform and proper film quality is deposited on a substrate by a vapor-phase atomic layer deposition method without using chloride salt materials, and to provide a method for manufacturing semiconductor devices.

**SOLUTION:** Material such as zirconium, hafnium or an organic metallic compound such as a lanthanoid compound and an oxidizing reagent or nitriding reagent made of nitrogen radical or mixture radical of oxygen and nitrogen are used. A metallic compound thin film is deposited by each atomic layer by alternately applying the material and the radical. Since no metallic chloride salt material and no water is used, no residual chlorine or carbon is left in the film and a high-quality thin film exhibiting a high uniformity of thickness can be formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-343790

(P2002-343790A)

(43) 公開日 平成14年11月29日 (2002. 11. 29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup> (参考)

H 0 1 L 21/314

H 0 1 L 21/314

A 4 K 0 3 0

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/34

4 M 1 0 4

16/40

16/40

5 F 0 3 3

16/44

16/44

A 5 F 0 5 8

H 0 1 L 21/283

H 0 1 L 21/283

D 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-150289(P2001-150289)

(22) 出願日

平成13年5月21日 (2001. 5. 21)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 遠藤 和彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 西藤 哲史

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100114672

弁理士 宮本 恵司

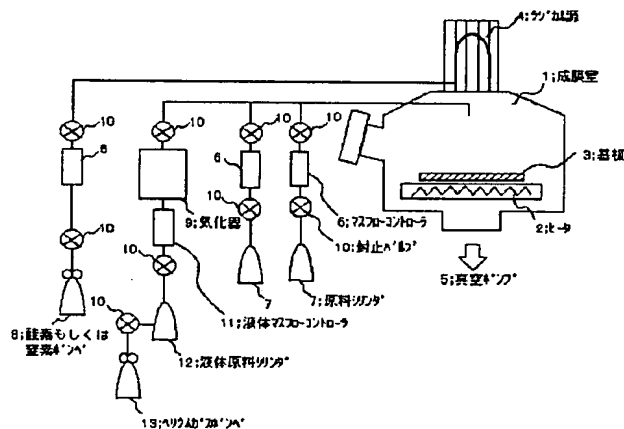
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化合物薄膜の気相堆積方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】塩化物原料を用いることなく、高誘電率材料の酸化膜や窒化膜を、気相原子層堆積法で均一かつ良好な膜質で基板上に堆積することができる気相堆積方法、及び、半導体装置の製造方法の提供。

【解決手段】ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物等の有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、原料とラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層ごとに堆積するものであり、金属塩素物原料及び水を用いないことにより、膜中への塩素や炭素の残留を防止し、高品位かつ高い膜厚均一性の薄膜を形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に原子層ごとに金属化合物薄膜を堆積する気相堆積方法であって、

有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素及び窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、前記原料と前記ラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層オーダーで堆積することを特徴とする、金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 2】前記酸素ラジカルが酸素ガスから生成され、前記窒素ラジカルが窒素ガス又はアンモニアガスから生成され、前記混合ラジカルが NO、N<sub>2</sub>O 又は NO<sub>2</sub> を含む NO 系ガスから生成されることを特徴とする、請求項 1 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 3】前記金属化合物薄膜の堆積に際し、反応室内の水分圧を 10<sup>-4</sup> Pa 以下に保持し、水と有機金属化合物との気相反応を抑制することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 4】前記金属化合物薄膜の堆積に際し、基板温度を、前記有機金属化合物原料の自己分解が発生しない温度に設定することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 5】前記基板温度を、前記金属化合物薄膜がアモルファス状態で堆積される温度範囲に設定することを特徴とする、請求項 4 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 6】前記有機金属化合物原料としてターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いる場合において、前記基板温度を、常温から 300℃ の温度範囲に設定することを特徴とする、請求項 5 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 7】シリコン基板上に酸素ラジカル又は窒素ラジカルを照射して、前記シリコン基板表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を形成した後、同一の装置内で連続して、前記有機金属化合物原料を用いて前記金属化合物薄膜を堆積することを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 8】前記金属化合物薄膜を、複数の有機金属化合物を混合した原料を用いて形成することを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 9】前記有機金属化合物原料の混合比を可変することにより、成膜される前記金属化合物薄膜の膜組成を制御することを特徴とする、請求項 8 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 10】前記有機金属化合物が、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物のいずれかを含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 11】前記有機金属化合物が、ターシャリーブトキシ・ハフニウム、アセチルアセトネート・ハフニウ

ム、ジエチルアミノ・ハフニウム、ターシャリーブトキシ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムのいずれかを含むことを特徴とする、請求項 10 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 12】前記有機金属化合物に、更に、トリメチルアルミニウム又はテトラメチルシランを混合した原料を用い、アルミネート又はシリケート化合物を堆積することを特徴とする、請求項 11 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 13】前記有機金属化合物が、ランタン、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのジピバロイルメタネート化合物を含むことを特徴とする、請求項 10 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 14】請求項 1 乃至 13 のいずれかの方法を用いて、ゲート絶縁膜を成膜することを特徴とする、MOS トランジスタの製造方法。

【請求項 15】請求項 1 乃至 13 のいずれかの方法を用いて、多層配線層に用いるバリア層を成膜することを特徴とする、半導体装置の製造方法。

【請求項 16】前記バリア層が、前記有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成される TiN、又は、前記有機金属化合物原料としてペンタジメチルアミノタンタルを用い、窒素ラジカルを照射して形成される TaN からなることを特徴とする、請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】請求項 1 乃至 13 のいずれかの方法を用いて、キャパシタ容量絶縁膜を成膜することを特徴とする、DRAM の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属化合物薄膜の気相堆積方法及び半導体装置の製造方法に関し、特に、金属酸化物又は金属窒化物薄膜を原子層毎に堆積する気相堆積方法及び該方法により絶縁膜を堆積する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体超高集積回路 (LSI) の集積度の上昇により、各種の薄膜をいかに信頼性・均一性よくシリコンウエハー上に形成するかが LSI 製造上の重要な課題となっている。特に、MOS 型電界効果トランジスタのゲートに使用されるゲート絶縁膜には、低いリーク電流のほか、高耐圧と高い信頼性、膜厚の均一性が求められる。これまでは、主に SiO<sub>2</sub> 系の絶縁膜がゲート絶縁膜として使用されており、熱酸化による堆積が行われている。また、ゲート絶縁膜上にはゲート電極として通常は減圧 CVD 法によりポリシリコン電極が堆積される。

【0003】しかしながら、近年ゲート絶縁膜はスケーリング則の要請から膜厚 2 nm 以下に薄膜化されており、ゲート絶縁膜の薄膜化によりゲートリーク電流が増大するという問題が生じている。そこで、SiO<sub>2</sub> よりも比誘電率の高い金属酸化物を新たに導入する検討が行われている。これは、リーク電流を低下するために絶縁膜の物理的な膜厚を厚く堆積しても、比誘電率の高い絶縁膜の場合には、SiO<sub>2</sub> 膜（比誘電率 4）に換算したときの実効的な膜厚を小さくすることができるためである。

【0004】これら金属絶縁膜は、シリコンと熱力学的に安定である必要があり、その観点から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜、ZrO<sub>2</sub> 膜、HfO<sub>2</sub> 膜、あるいはランタノイド系元素の酸化物などの導入が検討されている（例えば、H. J. Osten, IEDM テクニカルダイジェスト 2000、653 ページ）。この中で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、従来から絶縁材料として使用されているため、SiO<sub>2</sub> に代わる最初の高誘電率膜として有望である。しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の比誘電率は約 10 とそれほど高くないため、より比誘電率の高い ZrO<sub>2</sub>（比誘電率 25）膜や HfO<sub>2</sub> 膜（比誘電率 30）、あるいはランタノイド系絶縁膜がさらに次の世代の材料として検討されている。または、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜中に Zr あるいは Hf を添加したアルミネート膜、あるいは SiO<sub>2</sub> 中に Zr もしくは Hf を添加したシリケート膜も有望視されている（例えば、L. Manchanda, IEDM テクニカルダイジェスト 2000、23 ページ）。

【0005】一方、ゲート絶縁膜の堆積においては、膜厚のウェハー面内均一性が極めて重要であり、例えば、8 インチシリコンウェハー上に、換算膜厚 1.5 nm のゲート絶縁膜を堆積する場合に要求される膜厚均一性は、面内で ±0.05 nm 以内である。上記高誘電率ゲート絶縁膜の堆積には、反応性スパッタ、金属スパッタ後の熱酸化処理、化学的気相堆積（CVD: Chemical Vapor Deposition）など様々な手法が用いられているが、特に金属絶縁膜を 1 原子層ずつ積み重ねながら堆積する気相原子層堆積法（ALD: Atomic Layer Deposition）は、シリコンウェハー面内で極めて良好な膜厚均一性が得られるため、有力な堆積方法として注目を集めている。気相原子層堆積法で金属酸化物膜を原子層ごとに気相堆積するには、たとえば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜ではトリメチルアルミニウム（TMA）と水との交互照射、ZrO<sub>2</sub> および HfO<sub>2</sub> では塩化物原料と水との交互照射を行うことにより達成される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したように、気相原子層堆積法により Zr や Hf の酸化膜を堆積する場合は、原料ガスとして塩化物を用いるため、成膜後の酸化膜中に原料ガスに含まれる塩素が残留

し、その後の半導体の製造工程での著しい信頼性の低下を招いていた。また、Zr や Hf のアルミネート膜やシリケート膜を導入する場合も原料に塩化物を用いるために、同様の塩素残留の問題を抱えていた。あるいはランタノイド系元素を導入する場合は、そもそも塩化物原料が固体であるため気相堆積を行うことが困難であった。

【0007】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その主たる目的は、塩化物原料を用いることなく、Zr もしくは Hf の酸化膜や窒化膜、あるいはそれらを含有したアルミネート膜およびシリケート膜、もしくはランタノイド系元素の酸化膜や窒化膜を、気相原子層堆積法で均一かつ良好な膜質で基板上に堆積することができる気相堆積方法及び半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の気相堆積方法は、基板上に原子層ごとに金属化合物薄膜を堆積する気相堆積方法であって、有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素及び窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、前記原料と前記ラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層オーダーで堆積するものである。

【0009】本発明においては、前記酸素ラジカルが酸素ガスから生成され、前記窒素ラジカルが窒素ガス又はアンモニアガスから生成され、前記混合ラジカルが N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 又は NO<sub>2</sub> を含む NO 系ガスから生成されることが好ましい。

【0010】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜の堆積に際し、反応室内の水分圧を 10<sup>-4</sup> Pa 以下に保持し、水と有機金属化合物との気相反応を抑制することが好ましい。

【0011】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜の堆積に際し、基板温度を、前記有機金属化合物原料の自己分解が発生しない温度に設定することが好ましく、前記基板温度を、前記金属化合物薄膜がアモルファス状態で堆積される温度範囲、又は、前記有機金属化合物原料としてターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いる場合において、前記基板温度を、常温から 300℃ の温度範囲に設定する構成とすることができる。

【0012】また、本発明においては、シリコン基板上に酸素ラジカル又は窒素ラジカルを照射して、前記シリコン基板表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を形成した後、同一の装置内で連続して、前記有機金属化合物原料を用いて前記金属化合物薄膜を堆積する構成とすることもできる。

【0013】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜を、複数の有機金属化合物を混合した原料を用いて形成し、前記有機金属化合物原料の混合比を可変することにより、成膜される前記金属化合物薄膜の膜組成を制

御する構成とすることができる。

【0014】また、本発明においては、前記有機金属化合物が、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物のいずれかを含むことが好ましい。

【0015】また、本発明のMOSトランジスタの製造方法は、上記気相堆積方法を用いてゲート絶縁膜を成膜するものである。

【0016】また、本発明の半導体装置の製造方法は、上記気相堆積方法を用いて、多層配線層に用いるバリア層を成膜するものであり、前記バリア層が、前記有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTiN、又は、前記有機金属化合物原料としてペンタジメチルアミノタantalを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTa<sub>2</sub>Nからなる構成とすることができる。

【0017】また、本発明のDRAMの製造方法は、上記気相堆積方法を用いて、キャパシタ容量絶縁膜を成膜するものである。

【0018】このように、本発明は、塩化物系の原料に代えてすべてに有機金属原料を用いることにより、膜中への塩素の残留を防止することができ、また、従来から用いられている水に代えて酸素ラジカルや窒素ラジカルを酸化剤もしくは窒化剤として用いることにより、水と有機金属原料との反応を防止し、金属酸化物や窒化物薄膜の原子層ごとの気相堆積を可能とする。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係る気相堆積方法は、その好ましい一実施の形態において、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物等の有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、反応室内の水分圧 $10^{-4}$  Pa以下、基板温度300℃以下の条件で、原料とラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層ごとに堆積するものであり、原料に金属塩素物を、酸化剤に水を用いないことにより、膜中への塩素や炭素の残留を防止し、高品位かつ高い膜厚均一性の薄膜を形成することができる。

【0020】すなわち、基板上に有機金属原料を照射し飽和吸着させ、つづいて、従来から酸化剤として用いられていた水に代えて、酸素ラジカルを照射することにより、基板上に吸着している有機金属を酸化して炭素を除去し、同時に次の有機金属原料の吸着サイトを形成する手順を繰り返すことにより、原子層ごとの堆積を達成する。なお、酸素ラジカルに代えて窒素ラジカルを用いれば、金属の窒化膜が原子層ごとに形成され、酸素と窒素の混合ラジカルを用いれば、金属の酸窒化膜が原子層ごとに形成される。

【0021】なお、本明細書で記載する「原子層ごと」とは、厳密な意味での単原子層ごとではなく、各サイクルにおいて飽和吸着された有機金属原料で形成される膜

ごとを意味し、吸着される有機金属原料の大きさによる立体障害の影響でその膜厚は変化して、おおむね膜厚は1原子層以下の値を示すものと考えられる。また、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルは、各々、酸素ガス、窒素ガス又はアンモニアガス、NO、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成されるラジカルを指すものとする。

#### 【0022】

【実施例】上記した本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明すべく、本発明の実施例について、図1及び図2を参照して説明する。図1は、本発明で用いる気相原子層堆積装置の概略図である。成膜室1は、ドライポンプとドラッグ分子ポンプ等の真空ポンプ5で排気され減圧下におかれる。このとき、ベース真空度は $10^{-5}$  Pa以下であり、装置内の水の分圧は常に $10^{-4}$  Pa以下に保たれている。装置上部にはラジカル源4が装着され、マイクロ波を印加することにより酸素や窒素のラジカルが照射される。ラジカル源には、封止バルブ10とマスフローコントローラ6を介して酸素もしくは窒素のガスボンベ8が装着される。

【0023】本堆積装置において、有機金属原料は次の2通りの方法で供給される。その一つは、液体の有機金属原料を所定の温度に加熱して蒸気圧を高め、マスフローコントローラを介して成膜室に導入する方法であり、本装置には加熱機構つき原料シリンダ7、マスフローコントローラ6、および封止バルブ10が備えられている。もう一つの方法は、液体マスフローコントローラにより液体の有機金属原料の液量を制御し、その後、気化器で液体を気化させて反応室内に供給する方法である。本装置では、液体シリンダ12と、液体を加圧して送液するためのヘリウムガスボンベ13、液体マスフローコントローラ11、気化器9、および封止バルブ10が備えられている。加熱により蒸気圧を容易に高められる場合はマスフローコントローラを使用する前者の方法、蒸気圧が低い材料には気化器を用いる後者の方法が適用される。また、本装置には基板加熱のためのヒータ2が装着されており、基板3はヒータ2で加熱される。

【0024】上記構造の気相原子層堆積装置を用いて種々の絶縁膜を形成した例を下記各実施例で述べるが、各実施例の説明に先立ち、まず、原料のみ塩化物原料に代えて有機金属原料を用いる手法で絶縁膜を形成した。具体的には、有機金属原料にターシャリーブトキシ・ハフニウム(Hf(OtBu)<sub>4</sub>)を用いて、酸化剤には従来の水を使用し、両者を交互に照射して原子層成長を試みた。成膜条件としては、基板温度300℃とし、それぞれの照射分圧を100 Paとし、水の照射時間を5秒、ハフニウム照射時間を10から30秒とした。

【0025】上記方法で成膜した結果を図2に示す。図2は、1サイクル当りの原料照射時間と、1サイクル当りの堆積膜厚との関係を示しており、ターシャリーブト

キシドと水とを交互照射した場合、照射時間の増加と共に膜厚は飽和することなく上昇している。すなわち、これは、ターシャリープトキシドが基板上に飽和吸着せずに通常の気相堆積反応が進行していることを示すものである。なお、水分圧が小さくなればなるほど水と有機金属原料との反応が抑制され飽和吸着が起こりやすくなるが、ホットウォールを設けたり大型の真空排気装置を用いても水分圧を十分に小さくすることは困難であり、塩化物原料に代えて単に有機金属原料を用いる手法では原子層ごとの堆積が行えない。

【0026】そこで、本願発明では、原料として金属塩化物に代えて有機金属原料を用いるのみならず、酸化剤として従来から用いられている水に代えて酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルを用いて堆積反応を行うことを特徴としている。以下に本発明の方法で実際に絶縁膜を堆積した結果について記載する。

【0027】〔実施例1〕まず、本発明の第1の実施例に係る気相堆積方法について、図3乃至図7を参照して説明する。なお、第1の実施例は、ハフニウムの酸化物を原子層ごとに堆積した例を示すものである。

【0028】ハフニウムの原料にはターシャリープトキシ・ハフニウム  $\{Hf(OtBu)_4\}$  を用いている。基板3には8インチのシリコン基板を用いて、あらかじめ1 nm以下の熱酸化膜を形成した。原料をおよそ80℃に加熱し、マスフローコントローラ6を介して成膜室1に導入した。ターシャリープトキシドの照射分圧は100 Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1 Paで10 Wの電力を印加して発生させた。そして、基板温度300℃まで加熱した後に、原料-酸素ラジカルという順に交互に40サイクル照射した。

【0029】1サイクルあたりの原料照射時間と1サイクルあたりの堆積膜厚との関係を図3に示す。図3から分かるように、有機金属原料と酸素ラジカルを交互照射することにより、照射時間5秒程度以上で基板上に有機金属原料が飽和吸着していることがわかる。この結果から、酸素ラジカルを酸化剤に用いることにより、有機金属原料を用いて原子層ごとに金属酸化物が堆積可能であることが明らかとなった。

【0030】上記飽和吸着反応の様子を図4を参照して説明する。まず、図4(a)において、シリコン基板14上にラジカル酸化によってシリコン酸化膜15を形成した後、(b)に示すように、シリコン酸化膜15上に有機金属原料16を飽和吸着させる。このとき、有機金属材料16が自己分解しなければ、吸着される有機金属材料16の量は一定の値となる。その後、(c)に示すように、本発明の特徴部分である酸素ラジカル17を照射し、飽和吸着した有機金属材料を酸化して金属酸化物薄膜18を1層形成する。このとき、1層の膜厚は飽和吸着される有機金属材料の大きさに依存し、厳密な意味

では1原子層以下の値程度となる。そして、(b)、

(c)の工程を交互に繰り返すことによって、所望の膜厚の金属酸化物薄膜を形成することができる。

【0031】また、本実施例の方法では成膜に水を使用しないため、成膜室1内の水分圧は常に $10^{-4}$  Pa以下に保たれており、原料と水との気相反応を完全に抑制することができた。また、原料照射時に残留酸素と原料が気相で反応することはなく、一方、ラジカルも完全に失活しているので、ラジカルと原料が気相で反応することも見られなかった。

【0032】そして、本実施例の方法では、原子層ごとの成膜をおこなうことができるため、膜厚の面内均一性を極めて良好にすることができ、40サイクル交互照射した膜厚3 nmのハフニウム酸化物膜の8インチウエハ内の膜厚のばらつきを、 $\pm 0.05$  nm以内に抑えることができた。また、原料に塩素を含有していないので、膜中残留塩素に起因するその後の工程での特性劣化を防止することを可能とした。

【0033】なお、基板温度を350℃および400℃に変えて同様の堆積実験を行ったところ、上記温度では原料の激しい自己分解が発生し原子層成長を行うことが出来なかった。この結果を図5を参照して説明する。図5から分かるように、温度が300℃以下の領域では、温度上昇に伴って堆積速度は緩やかに増加するが、300℃を境にして堆積速度が急激に増加している。これは、堆積した原料が激しく自己分解し酸素ラジカルが無い状況でも通常のCVD反応による成長が進行するためである。

【0034】また、各々の領域における膜の構造及び活性化エネルギーから、飽和吸着が起こる300℃以下の領域では、形成される膜はアモルファス状態であり、一方、激しい自己分解反応に伴う300℃以上の領域では、多結晶状態であることを確認している。この結果から、本実施例の方法で原子層ごとの堆積を行うには、基板温度は堆積される膜がアモルファス状態となる温度、具体的には有機金属原料としてターシャリープトキシ・ハフニウムを用いる場合には300℃以下とすることが望ましいことが分かった。

【0035】また、図6に示すように、二次イオン質量分析法により膜中の不純物炭素量を測定したところ、炭素は表面と基板界面に多く存在し、酸素ラジカルを照射した膜(図の右側)の残留炭素量は、水を照射したもの(図の左側)に比べて低減することが明らかになった。このように、水に代えて酸素ラジカルを使用することにより、不純物含有量を低減することができ、上記方法で形成した膜ではリーク電流も水を照射したものに比べて大幅に抑制することができる。

【0036】この効果を図7を参照して説明する。図7は、気相原子層堆積装置を用いて形成した $HfO_2$ の $SiO_2$ に換算した膜厚における電気特性(リーク特性)

を示すものであり、水を照射して形成した従来方法に比べて大幅にリーク電流が低減され、本実施例の方法は、膜厚の制御性のみならず、絶縁膜としての性能も向上させる効果があることを示している。

【0037】ここで、図7は、アニールなしの状態でのリーク特性を示しており、成膜直後の段階においても膜質が優れていることを示しているが、アニール処理を施すことによって更にリーク電流を低減することができる。アニールの条件としては、成膜直後に真空中もしくは窒素、酸素、水素雰囲気中において500～950℃程度の温度で10分程度処理することが好ましく、気相原子層堆積装置で成膜後、引き続き真空中にてアニールを行う方法が更に好ましい。

【0038】なお、上記方法で成膜した金属化合物薄膜を用いてデバイスを製作する場合、一般に、ゲート絶縁膜の界面準位を低減するため、又は、ソース・ドレイン活性化のためにアニールが施されるため、このような場合には、本実施例の方法で成膜した膜に対して別途アニール処理を施さなくてもリーク電流を低減することができる。

【0039】なお、有機金属化合物としてターシャリープトキシド以外にも、アセチルアセトネート・ハフニウム $\{Hf(Ac)_3\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム $\{Hf(NEt_2)_3\}$ を用いた場合にも同様の効果が得られ、有機金属原料としてターシャリープトキ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウム酸化膜を原子層ごとに堆積できることを確認した。

【0040】更に、本実施例で示した酸素ラジカル代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカルを用いることにより、有機金属の窒化反応が生じて、金属の窒化物を原子層ごとに堆積可能であり、また、NO、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成される混合ラジカルを用いることにより、有機金属の酸窒化反応が生じて、金属の酸窒化物を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。

【0041】〔実施例2〕次に、本発明の第2の実施例に係る気相堆積方法について説明する。なお、第2の実施例は、ランタノイド系元素に本願発明を適用した例について記載するものである。

【0042】第2の実施例では、ジピバロイルメタネート(DPM)・ランタン、 $\{La(C_{11}H_{19}O_2)_3\}$ を原料に用いた。ランタンのDPMは室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1mol/Lで溶解した溶液を0.1g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室1内に導入した。ランタンDPMの照射分圧は100Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。基板3には、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成したものを

用いた。

【0043】基板温度300℃まで加熱した後に、原料-酸素ラジカルという順に40回交互に照射し、膜厚3nm堆積させたところ、前記した第1の実施例と同様に、1回あたりの原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこし、原子層ごとの堆積が可能であることを確認した。また、原子層ごとの成膜を実現することにより、膜厚の面内均一性を極めて良好とすることができ、膜厚3nmのランタン酸化膜の8インチウエハ内での膜厚のばらつきを±0.05nm以内に抑えることができた。更に、第1の実施例と同様に、水を用いたものに比べて、膜中残留炭素量を低減することができた。

【0044】なお、本実施例においても、350℃以上に基板温度を加熱すると、原料の自己分解が生じて原子層ごとの成長を行うことはできなかった。また、ランタンの絶縁膜は1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応することはなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0045】また、本実施例で示した酸素ラジカル代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカル、NO、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成される混合ラジカルを用いることにより、有機金属の窒化反応、酸窒化反応が生じて、金属の窒化物又は酸窒化物を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。

【0046】〔実施例3〕次に、本発明の第3の実施例に係る気相堆積方法について、図8及び図9を参照して説明する。図8は、水照射又は酸素ラジカル照射によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成した場合における飽和吸着特性を示す図であり、図9は、水照射と酸素ラジカル照射の場合のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気特性を示す図である。

【0047】原料にトリメチルアルミニウム(TMA)を用い、基板3には他の実施例と同様に、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成した基板を用いた。原料をおよそ80℃に加熱し、マスフローコントローラ6を介して成膜室1に導入した。トリメチルアルミニウムの照射分圧は100Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0048】基板温度300℃まで加熱した後に、原料-酸素ラジカルという順に交互に40回照射したところ、第1及び第2の実施例と同様に、原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこすことが分かり、原子層ごとの堆積を可能とした。一方、原料-水という順に交互に40回照射したところ、トリメチルアルミニウムでは原料照射時間10乃至15秒以上でほぼ飽和吸着を起こした。

【0049】ハフニウム原料を用いた第1及び第2の実施例では、水照射では飽和吸着は起こさないのに対し、



トリメチルアルミニウムでは水照射ではほぼ飽和吸着が起こるのは、原料の反応性の違いによるものであり、トリメチルアルミニウムはハフニウム原料に比べて水に対する反応性が小さいために通常のCVD反応が抑制されるためと考えられる。

【0050】しかしながら、トリメチルアルミニウムを用いる場合においても、図8に示すように、水照射では原料供給時間増加に伴い、多少膜厚が増加しており、わずかながらCVD反応を伴っていると考えられる。一方、ラジカル照射では明確な飽和吸着特性を示しており、より厳密に堆積される金属酸化物薄膜の膜厚を制御することができると共に、前記した実施例に記載したように、ラジカル酸素が有機金属中の炭素を除去する機能を有するため、水照射で形成した膜に比べて電気特性を良好にすることができる。従って、 $Al_2O_3$ の成膜においても、ラジカル照射の方が優れていると言える。

【0051】この効果を図9を参照して説明する。図9は、気相原子層堆積装置を用いて形成した $Al_2O_3$ の $SiO_2$ に換算した膜厚における電気特性（リーク特性）を示すものであり、水を照射して形成した従来方法に比べて大幅にリーク電流が低減されており、本実施例の方法は、膜厚の制御性のみならず、絶縁膜としての性能も向上させる効果があることを示している。

【0052】このように、水を用いてもほぼ飽和吸着が可能な $Al_2O_3$ の成膜に関しても、酸素ラジカルを用いることにより、膜厚の制御性を向上させることができ、また、酸素ラジカルによる炭素の除去効果により膜のリーク電流を低減することができる。なお、酸素ラジカルに代えて、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルを用いることができるのは前記した実施例と同様である。

【0053】〔実施例4〕次に、本発明の第3の実施例に係る気相堆積方法について、図10を参照して説明する。図10は、トリメチルアルミニウム（TMA）と、ターシャリーブトキシ・ハフニウムを混合した場合の、混合比と膜組成との関係を示す図である。なお、第4の実施例は、ハフニウムアルミネートを堆積した例について示すものである。

【0054】原料にトリメチルアルミニウムとターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いて、両者を混合して堆積した。基板3には他の実施例と同様に、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成した基板を用いた。有機金属原料の照射分圧を合計で100Paとし、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0055】基板温度300℃まで加熱した後に、原料—酸素ラジカルという順に交互に40回照射したところ、第1乃至第3の実施例と同様に、原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこすことが分かり、原子層ごとの堆積を可能とした。なお、本実施例においても、350℃

以上に基板温度を加熱すると、原料の自己分解が生じて原子層ごとの成長を行うことはできなかった。

【0056】次に、原料の流量比に対する組成変化を図10に示す。両者の混合比を変えることにより、組成は $Al_2O_3$ から $HfO_2$ まで連続的に変化した。それに伴い、膜の比誘電率も $Al_2O_3$ の値9から $HfO_2$ の値30まで直線的に変化した。ハフニウム含有量50%以下の絶縁膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起こさず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。

【0057】また、ハフニウム原料としてターシャリーブトキシド以外にも、アセチルアセトネート・ハフニウム $\{Hf(Acac)_4\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム $\{Hf(NEt_2)_4\}$ を用いた場合にも、同様の効果が得られることを確認した。さらに、有機金属原料としてターシャリーブトキシ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウムアルミネート膜を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。また、本実施例で使用したトリメチルアルミニウムに代えて、テトラメチルシランを用いることにより、ハフニウムもしくはジルコニウムを含有したシリケートも形成できることを確認した。

【0058】〔実施例5〕次に、本発明の第5の実施例に係る気相堆積方法について説明する。第5の実施例は、下地シリコン基板上にシリコン酸化膜と金属酸化物絶縁膜を連続成膜した例を示すものである。

【0059】まず、弗酸浸漬処理により自然酸化膜を除去した後に、シリコン基板を装置内に導入し、基板温度400℃、酸素分圧1Pa、電力10ワットで酸素ラジカルを5秒間発生させ、下地シリコン基板の酸化処理を行った。これにより1nm以下のシリコン酸化膜を形成した。続いて、基板温度を300℃まで冷却し、前記した第1乃至第4の実施例に記載した手法と同様の手法により、有機金属原料と酸素ラジカルとの交互照射を40回行い、シリコン酸化膜と金属酸化物絶縁膜を連続的に堆積した。この積層膜を二次イオン質量分析法で調べたところ、本実施例によりシリコン酸化膜と金属絶縁膜界面の残留炭素量をさらに低減することができ、膜のリーク電流をさらに抑制することができた。

【0060】また、本実施例で示した酸素ラジカルの代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカルを用いることにより、基板および有機金属の窒化反応が生じて、シリコン窒化膜上に金属の窒化物を連続的に堆積可能であることも確認した。また、NO、 $N_2O$ 又は $NO_2$ を含むNO系ガスから発生させた混合ラジカルを用いることにより、基板および有機金属の酸窒化反応が生じて、シリコン酸窒化膜上に金属の酸窒化物を連続的に堆積可能である。

【0061】なお、上記各実施例では、ジルコニウム、



ハフニウム、アルミニウム、ランタノイドの酸化物について記載したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、タングステン、タンタル、チタン、などの広範囲な金属元素の化合物にも適用可能である。また、上記実施例では本願発明の方法により形成した絶縁膜をゲート絶縁膜に適用した場合について記載したが、本願発明の手法はゲート絶縁膜の形成用途のみに限定されるものではなく、シリコン集積回路の多層配線層に用いられるバリア層等で、原子層ごとに緻密な膜を堆積する場合や、DRAMキャパシタの容量絶縁膜にも適用可能である。

【0062】上記バリア層としては、例えば、有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTiN、又は、前記有機金属化合物原料ペンタジメチルアミノタンタルを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>等を用いることができる。

#### 【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機金属化合物と酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルとを交互に照射することにより、金属の酸化物、窒化物及び酸窒化物薄膜を原子層ごとに気相堆積することを可能となり、きわめて高い均一性と信頼性を得ることができる。また、アルミネートやシリケート、ランタノイド絶縁膜を原子層ごとに気相で堆積することを可能とした。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の気相堆積装置の概略構成を示す図である。

【図2】有機金属化合物と水とを交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との関係を示す図である。

【図3】有機金属化合物と酸素ラジカルを交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との

関係を示す図である。

【図4】飽和吸着の様子を模式的に示す図である。

【図5】成膜温度と成膜速度との関係を示す図である。

【図6】本発明の方法と従来方法とで堆積した膜の深さ方向の元素分布を示す図である。

【図7】本発明の第1の実施例に係るHfO<sub>2</sub>の電気特性を示す図である。

【図8】有機金属化合物と酸素ラジカル又は水を交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との関係を示す図である。

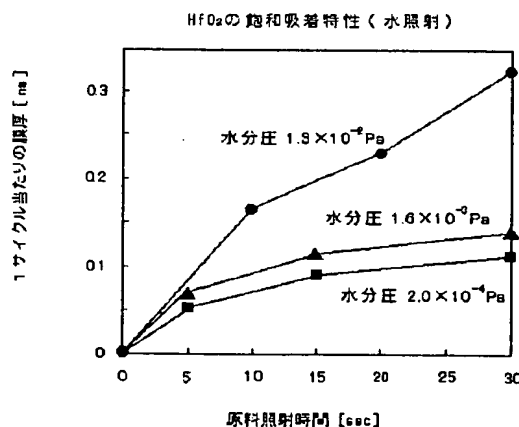
【図9】本発明の第3の実施例に係るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気特性を示す図である。

【図10】トリメチルアルミニウムと、ターシャリーブトキシ・ハフニウムを混合した場合の、混合比と膜組成との関係を示す図である。

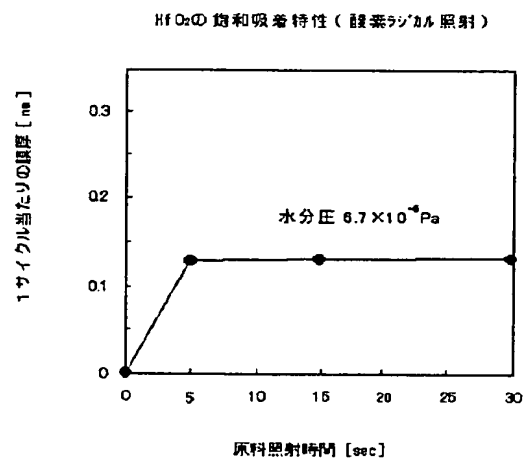
#### 【符号の説明】

- 1 成膜室
- 2 ヒータ
- 3 基板
- 4 ラジカル源
- 5 真空ポンプ
- 6 マスフローコントローラ
- 7 原料シリンダ
- 8 酸素もしくは窒素ボンベ
- 9 気化器
- 10 封止バルブ
- 11 液体マスフローコントローラ
- 12 液体原料シリンダ
- 13 ヘリウムガスボンベ
- 14 シリコン基板
- 15 シリコン酸化膜
- 16 有機金属材料
- 17 酸素ラジカル
- 18 金属酸化物薄膜

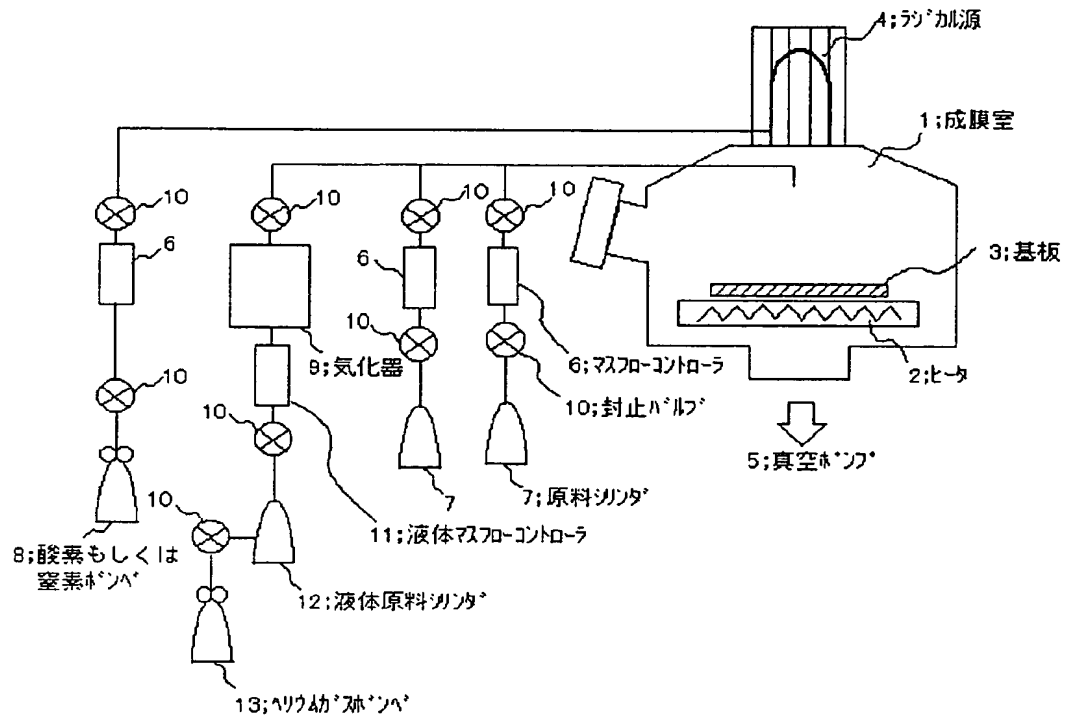
【図2】



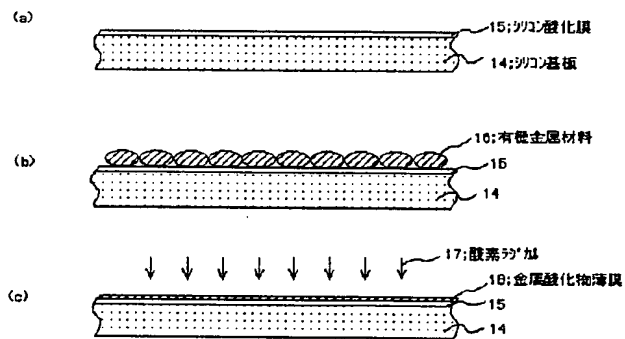
【図3】



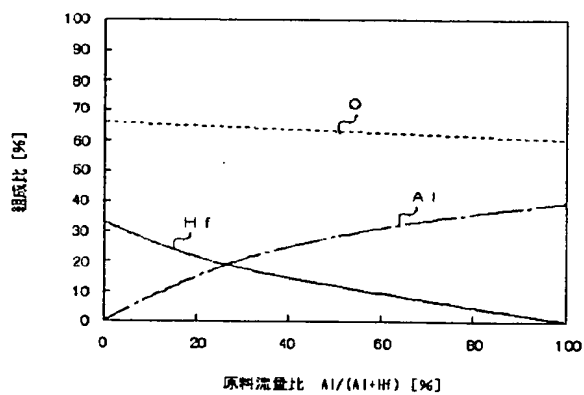
【図1】



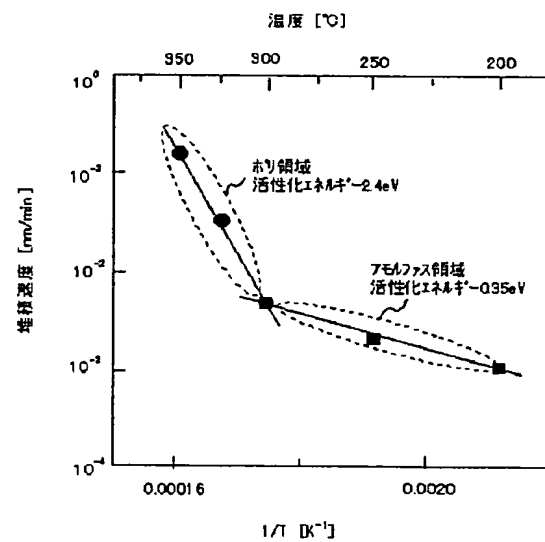
【図4】



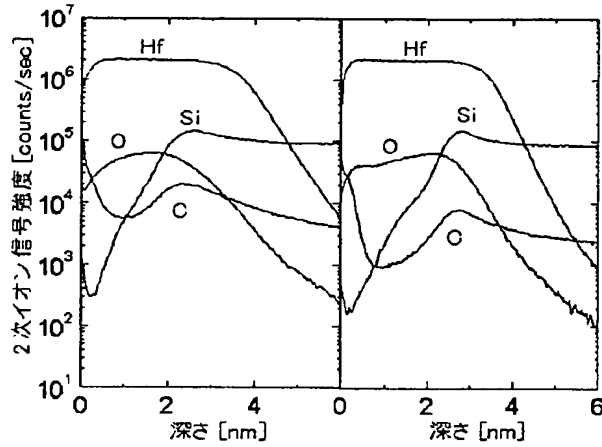
【図10】



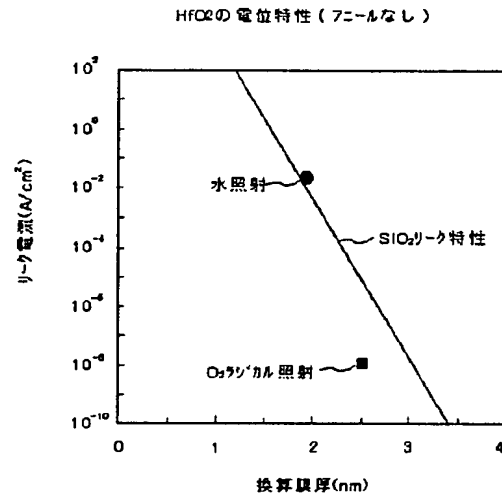
【図5】



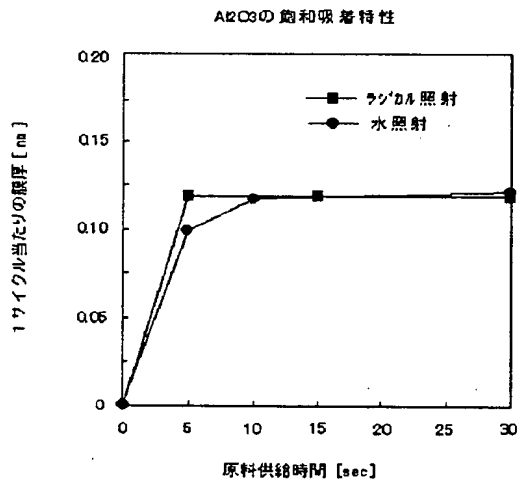
【図 6】



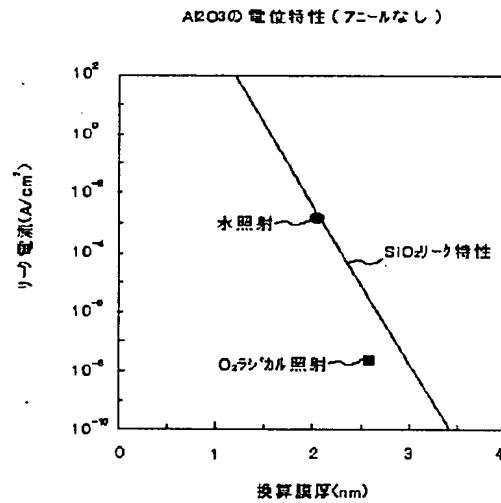
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01L 21/285  
21/3205  
21/8242  
27/108  
29/78

識別記号

F I

H01L 21/285  
21/88  
29/78  
27/10

テーマコード(参考)

P 5 F 1 4 0  
R  
3 0 1 G  
6 5 1

Fターム(参考) 4K030 AA11 BA38 BA42 BA43 CA04  
EA01 FA10 HAO1 JA09 JA10  
LA15  
4M104 BB30 BB32 DD45 EE03 EE16  
FF18  
5F033 HH32 HH33 MM05 MM13 PP02  
PP11  
5F058 BC03 BD05 BF01 BF23 BF27  
BF29 BF30  
5F083 AD11 CA06 JA01 JA02 JA39  
JA40 PR21  
5F140 AA00 AA19 BA01 BD01 BD02  
BD05 BD11 BE07 BE08 BE09  
BE16